

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-242602

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/023

G03F 7/023

H01L 21/027

(21)Application number : 05-051465

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1993

(72)Inventor : OKAZAKI SATOSHI

UMEMURA MITSUO

KANBARA HIROSHI

HATAKEYAMA JUN

INUKAI TETSUYA

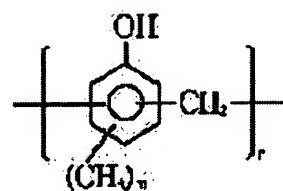
NISHIKAWA KAZUHIRO

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the resist compsn. which is uniform in compsn. in the uniformly mingled state of a novolak resin and a photosensitive agent each other, can form a uniform resist film and is adequately usable as a positive type resist having high sensitive and high resolution and excellent heat resistance and residual film property.

CONSTITUTION: This resist compsn. is formed by using the novolak resin which has 1 or ≥ 2 repeating unit expressed by the formula and in which 1.2-naphthoquinone diazide sulfonyl groups are substd. for hydrogen atoms of the hydroxyl group of the novolak resin having 1000 to 10000 weight average mol.wt. in terms of polystyrene at 0.03 to 0.27mol ratio per hydrogen atom as an alkaline solvable resin and a photosensitive agent. In the formula, n denotes an integer from 1 to 4, m denotes an integer from 0 to 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	21.02.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	15.06.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3010963
[Date of registration]	10.12.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	11-11635
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	15.07.1999
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the resist constituent suitably used as a positive resist which made the principal component the novolak resin which had the performance of both an alkali fusibility resin and a sensitization agent, was excellent in homogeneity, are high sensitivity and high resolution and was excellent in thermal resistance and residual membrane nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the novolak system resist constituent has been prepared considering two components of a novolak resin and a sensitization agent as a principal component. However, in order to consider as the resist which was more excellent in high resolution at thermal resistance and residual membrane nature, and suited the wavelength of the light source of various exposure machines, much devices have been made from the field of both a novolak resin and a sensitization agent. If an example is given from the field of a novolak resin and average molecular weight of the novolak resin to compound will be made small, while the resolution as a resist improves, it will become a thing inferior to thermal resistance and residual membrane nature (BREAK THROUGH, the February, 1992 issue, 18 pages). Therefore, the technique of removing a low-molecular-weight novolak is proposed by processing of the reprecipitating method etc. in the compound novolak resin. Moreover, by the benzophenone system sensitization agent used conventionally, if an example is given from the field of a sensitization agent, when the light source of an exposure machine changes from g line to i line, since light comes to seldom penetrate the inside of a resist, the proposal of using the sensitization agent of the fewer non-benzophenone system of absorption by i line has been made (a Nikkei micro device, the April, 1992 issue, 45 pages).

[0003] However, in order to combine such technique and to realize the resist of high resolution more, in the resist manufacturing process, many additional processes were needed, and there was disadvantage, such as leading to the cause of a cost rise.

[0004]

[Means for Solving the Problem and its Function] this invention person solves this conventional problem, and are high sensitivity and high resolution more advantageously. The result which examined wholeheartedly obtaining the resist constituent excellent in thermal resistance and residual membrane nature, It has 1 or two or more repeat units which are shown by the following formula (1). Polystyrene equivalent weight average molecular weight By using the novolak resin which replaced the hydrogen atom of the hydroxylation of the novolak resin whose (it is hereafter called Mw) are 1000-10000 with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine at a rate of 0.03-0.27 mols per hydrogen 1 atom While it is able for the novolak resin which introduced this 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine to act as an alkali fusibility resin and a sensitization agent, and to consider as an one-component-system resist constituent The resist constituent which made this novolak resin the principal component carried out the knowledge of giving the resist coat which was excellent in homogeneity and was excellent in high sensitivity and high resolution at thermal resistance and residual membrane nature.

[0005]

[Formula 2]



((n shows the integer of 1-4.) However, m shows the integer of 0-3.)

[0006] According to this invention, a resist coat which is called 1000-10000 in the polystyrene equivalent weight average molecular weight Mw and which was excellent in thermal resistance even if it did not put in additional processes, such as a low-molecular cut, in spite of having used the novolak resin of low molecular weight comparatively can be prepared. Since only the low-molecular component of the novolak resin which compounded the novolak resin directly when carrying out 2-naphthoquinonediazide sulfonic-acid partial esterification, 1 and is esterified preferentially and this serves as a sensitization agent, this is considered to have what carried out the low-molecular cut of the novolak resin which is a membrane formation component, and the effect more than equivalent.

[0007] Furthermore, average molecular weight is small until it exposes in the resist constituent by this invention, since the novolak resin and the sensitization agent are united. Therefore, in spite of maintaining high resolution, by the azo coupling reaction at the time of development etc., after development can cause crosslinking reaction and can carry out macromolecule quantification. Consequently, the formed pattern has very high thermal resistance. Thus, in this invention, high resolution and thermal resistance are simultaneously realizable.

[0008] Moreover, the mother nucleus of a sensitization agent is the novolak resin itself, and even if the wavelength of the various light sources changes, it does not need to change a sensitization agent. For this reason, it not only can manufacture high resolution and the resist constituent of high thermal resistance to a low cost at a simple process, but regardless of the wavelength of the light source of various exposure machines, it can offer a universal resist constituent. Furthermore, since it can consider as an one-component-system resist constituent, there is also no performance difference by the deflection of the novolak resin at the time of resist constituent manufacture and the compounding ratio of a sensitization agent, and stabilization of quality can be measured.

[0009] Hereafter, if it explains in full detail, the resist constituent of this invention will have per this invention and also 1 shown by the following formula (1), or two or more repeat units, and the novolak resin which replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of the novolak resin whose polystyrene equivalent weight average molecular weight is 1000-10000 with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine at a rate of 0.03-0.27 mols per hydrogen 1 atom will be used for it as an alkali fusibility resin and a sensitization agent.

[0010]

[Formula 3]



((n shows the integer of 1-4.) However, m shows the integer of 0-3.)

[0011] The novolak resin of the above-mentioned formula (1) can be obtained by carrying out the polycondensation of phenols and the aldehydes according to a conventional method.

[0012] Although m-cresol, p-cresol, and its mixture are suitable for the phenols used here, they are not limited to these and a phenol, various isomer xylenols, various isomer trimethyl phenols, such mixture, etc. can also be used for them.

[0013] Moreover, although formaldehyde is suitable as aldehydes which carry out a polycondensation to these phenols, it is not limited to this and four or less-carbon number aldehydes, such as an acetaldehyde, a propyl aldehyde, and a butyraldehyde, and those mixture can also be used. The amount of these aldehydes used has desirable 0.3-1.5 mols to one mol of phenols, in order to set Mw of the novolak resin to generate to 1000-10000.

[0014] Although the catalyst used in this polycondensation is an acid catalyst and is desirable, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, etc. can be used. [of oxalic acid, an acetic acid, and a formic acid] It is suitable for a reaction solvent to carry out a polycondensation at the temperature of 50-150 degrees C using hydrophilic solvents, such as a methanol and a dioxane. After a polycondensation end, in order to remove an unreacted raw material and a catalyst, obtaining the novolak resin which carries out a reduced pressure strip at 130-250 degrees C, and serves as a raw material after carrying out a reduced pressure strip at 130-250 degrees C or extracting to solvents, such as ECA (ethylcellosolve acetate), after rinsing is recommended.

[0015] Thus, the novolak resin obtained requires that Mw(s) should be 1000-10000. When Mw uses the novolak resin exceeding 10000, resolution and sensitivity fall and Mw is in the inclination for thermal resistance to be inferior, in a thing smaller than 1000.

[0016] What replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of this novolak resin with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine is used for this invention as an alkali fusibility resin and a sensitization agent.

[0017] In this case, as 1, 1 used for introduction of 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine, and a 2-quinone diazide compound, a 1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate etc. is mentioned. At this time, 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine is replaced at a 0.03-0.27-mol % [per hydrogen atom of the hydroxyl group of a novolak resin] rate. In what was replaced exceeding 0.27-mol %, it is hard to melt into solvents, such as ECA, and preparation as a resist constituent cannot be performed. Moreover, in what was replaced fewer than 0.03-mol %, residual membrane nature is inferior, a pattern stops going out as a resist constituent, and it cannot be used. In addition, the conventional method of the partial esterification can be adopted as the partial esterification method with the above 1 and 2-quinone diazide compound.

[0018] In this invention, although the novolak resin which introduced 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine in this way is used as a sensitization [membrane formation material resin-cum-] agent, in the constituent of this invention, various compounding agents, such as a color, a pigment, and a surfactant, can be added further. Moreover, other sensitization agents can be blended as occasion demands.

[0019] As a surfactant, although Fluorad FC-430, FC-431 (a tradename, Sumitomo 3M make), etc. are mentioned, below 2 weight sections of the loadings of this surfactant are desirable to the novolak-resin 100 weight section which introduced 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine.

[0020] Moreover, the constituent of this invention can dissolve the novolak resin which introduced 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine in a solvent so that it may become 15 - 60 % of the weight, it can make the various above-mentioned compounding agents able to add if needed, and can be prepared. In this case, the solvent used is ECA. Although (ethylcellosolve acetate) is the most common and desirable, an ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, methyl-cellosolve acetate, The diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, Propylene-glycol methyl-ether acetate, propylene-glycol propyl ether acetate, Solvents, such as ethyllactate, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, 2-dihydroxy ethyl propionate, and a 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, can also be used.

[0021] In addition, it is made to dissolve in suitable concentration to be able to carry out according to a conventional method and obtain the thickness of a request of the above-mentioned component for example, by the spin applying method, and the resist constituent of this invention can be prepared by the method of filtering with the filter of about 0.2-0.5 micrometers of apertures. Moreover, the spin coat of this constituent is carried out to the silicon wafer which carried out hexamethyldisilazane steaming for example, using the auto coating machine, it is prebaked, the wafer which applied this photoresist is

exposed through a mask pattern, and methods, such as predetermined carrying out time development and carrying out rinsing dryness in tetramethylammonium hydroxide solution etc., can be adopted.

[0022]

[Example] Although a synthetic example, an example, and the example of comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0023] [Synthetic examples 1-12] It is 64.9g (0.60 mols) of p-cresol to 3 mouth flask equipped with the synthetic agitator of a novolak resin, the capacitor, and the thermometer. m-cresol 43.3g (0.40 mols), 48.7g (0.60 mols) of 37% weight formaldehyde solution, a polycondensation catalyst, and 0.30g (2.40xten - three mols) of oxalic acid 2 hydrates were taught, the flask was dipped in the oil bath, inside ** was held at 100 degrees C, and the polycondensation was performed for 1 hour. After adding 500ml MIBK (methyl isobutyl ketone) after the reaction end and agitating for 30 minutes, the water layer was separated, it rinsed 5 times with 300ml pure water, and the product extracted by the MIBK layer was separated, subsequently, in the evaporator, the 150-degree C reduced pressure strip was performed by 4mmHg, and novolak-resin A (87g) was obtained.

[0024] Moreover, novolak-resin B-J was obtained like the above. Furthermore, novolak resins K and L were compounded for comparison.

[0025] m-cresol / p-cresol ratio at the time of compounding the above-mentioned novolak-resin A-L, formalin / cresol ratio, and Mw are shown in Table 1.

[0026] In addition, measurement of Mw was performed using the GPC column (G-2000H62 G-3000H61 ** [G-4000H61]) by TOSOH CORP. on conditions with a flow rate solvent [a part for /and the elution solvent THF of 1.5ml], and a column temperature of 40 degrees C.

[0027]

[Table 1]

原料ノボラック樹脂

合成例	原料ノボラック	m-クレゾール/ p-クレゾール比	F/C比 (ホルマリン/ クレゾール比)	M _w
1	A	40/60	0.50	1200
2	B	40/60	0.55	2500
3	C	50/50	0.58	3000
4	D	50/50	0.62	4500
5	E	60/40	0.65	4000
6	F	60/40	0.68	5000
7	G	70/30	0.72	5500
8	H	70/30	0.73	7500
9	I	80/20	0.78	8500
10	J	80/20	0.82	9500
11	K	50/50	0.75	15000
12	L	50/50	0.48	800

[0028] [the synthetic examples 13-26] -- 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, and the thermometer under synthetic shading of 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine introduction novolak resin -- novolak-resin A (OH equivalent 125) --g [125] (one mol), 1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chlorideg [67] (0.25 mols) and 1, and 4-dioxane 300g and

methanol 100g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour It dipped into the water bath which prepared the flask at 25 degrees C, and triethylamine 26.5g (0.263 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. It was made to ripe after that for 1 hour, it poured in into 1500 cc of decinormal hydrochloric-acid water, the supernatant was removed by the decantation, the sludge was extracted to 800g ethyl acetate, after rinsing and separating liquids, the reduced pressure strip was performed at 40 degrees C, and A'191g of 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine introduction novolak resins shown in Table 2 was obtained.

[0029] Moreover, 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine introduction novolak-resin B' - J' shown in Table 2 like the above was obtained. Furthermore, 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine introduction novolak-resin K' - N' shown in Table 2 for comparison was compounded.

[0030]

[Table 2]

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂

合成例	生成物	原料ノボラック	1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル	1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル導入モル% (フェノールOHに対して)
13	A'	A	⑤	0.25
14	B'	B	⑤	0.22
15	C'	C	⑤	0.18
16	D'	D	⑤	0.18
17	E'	E	⑤	0.15
18	F'	F	⑤	0.15
19	G'	G	④	0.11
20	H'	H	④	0.11
21	I'	I	④	0.05
22	J'	J	④	0.05
23	K'	K	⑤	0.20
24	L'	L	⑤	0.20
25	M'	C	⑤	0.02
26	N'	D	⑤	0.30

[注] ⑤ : 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基

④ : 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基

[0031] [Examples 1-10 and examples 1-4 of comparison] After dissolving A'25g of products in ECA75g, it filtered by the membrane filter of a 0.2-micrometer aperture, and solution A" of the constituent of this invention was prepared.

[0032] Next, on the 6 inch-raise in basic wages silicon wafer, the spinner was used, this was applied, the prebake was carried out for 90 seconds at 90 degrees C on the hot plate, the resist film with a thickness of 0.8 micrometers was formed, and it exposed by i line, and development and after carrying out a rinse, the optimal light exposure Eop of this resist film was evaluated. In addition, resist evaluation was exposed by NSR[by NIKON CORP.]-1755i7A (i line stepper of NA=0.50), evaluated the pattern by

Hitachi SEM and performed it.

[0033] In this case, when it came to the proportion of 1:1 in the bottom position of a line & space, in the optimal focal position, time was set as Eop by 5micromL/S.

[0034] Moreover, the thermal resistance of a resist film was evaluated. In this case, heat-resistant data were judged by whether further, on the hot plate, it heats for 5 minutes at 130 degrees C, and after the pattern configuration of 5micromL/S heating, it is held.

[0035] Moreover, constituent solution B" - J" was prepared like the example 1, and Eop and thermal resistance were evaluated.

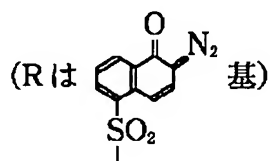
[0036] Furthermore, for comparison, constituent solution K" - N" was prepared like the example 1, and Eop and thermal resistance were evaluated.

[0037] [Example 5 of comparison] 6g of admiration illuminant of the above-mentioned novolak-resin A20g and the following formula was dissolved in 70g ECA, the binary system resist solution was prepared, and Eop as a resist and thermal resistance were evaluated like the example 1.

[0038]

[Formula 4]

感光剂: $\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OR}$



The above result is shown in Table 3.

[0039]

[Table 3]

		組成物液	固形分	固形分 (重量%)	溶媒	膜厚 4000rpm* (μm)	最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2)	耐熱性
実 施 例	1	A''	A'	25	ECA	0.8	80	○
	2	B''	B'	25	"	0.8	115	○
	3	C''	C'	28	"	1	125	○
	4	D''	D'	28	"	1	185	○
	5	E''	E'	35	"	3	300	○
	6	F''	F'	35	"	3	415	○
	7	G''	G'	47	"	10	800	○
	8	H''	H'	47	"	10	1200	○
	9	I''	I'	52	"	15	1500	○
	10	J''	J'	52	"	15	2000	○
比 較 例	1	K''	K'	28	"	1	3000	—
	2	L''	L'	28	"	1	28	×
	3	M''	M'	28	"	1	50	×
	4	N''	N'	28	"	溶媒に 溶けず	溶媒に 溶けず	—
	5	—	A	27	"	1	150	×

*スピニングの速度

[0040]

[Effect of the Invention] The resist constituents of this invention are high sensitivity and high resolution, and can be suitably used as a positive resist excellent in thermal resistance and residual membrane nature while a novolak resin and a sensitization agent are uniform to composition in the state where it was mixed uniformly and can form a uniform resist film.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

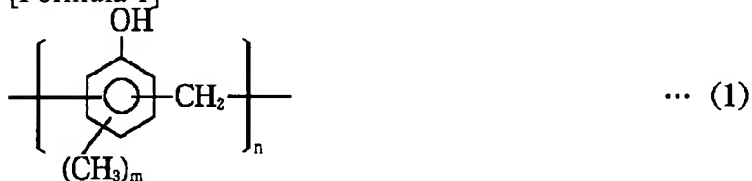
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resist constituent characterized by using the novolak resin which has 1 or two or more repeat units which are shown by the following formula (1), and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of the novolak resin whose polystyrene equivalent weight average molecular weight is 1000-10000 with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl machine at a rate of 0.03-0.27 mols per hydrogen 1 atom as an alkali fusibility resin and a sensitization agent.

[Formula 1]



((n shows the integer of 1-4.) However, m shows the integer of 0-3.)

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-242602

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/023	5 1 1			
	5 0 1			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平5-51465

(22)出願日 平成5年(1993)2月17日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大学町二丁目6番1号

(72)発明者 岡崎 智

東京都千代田区大学町二丁目6番1号 信

越化学工業株式会社内

(72)発明者 梅村 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

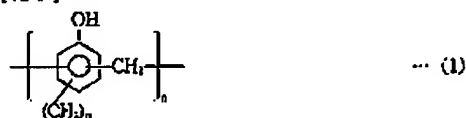
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト組成物

(57)【要約】

【構成】 下記式(1)で示される1又は2以上の繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1000～10000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素一原子当り0.03～0.27モルの割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換したノボラック樹脂をアルカリ可溶性樹脂及び感光剤として使用したことを特徴とするレジスト組成物。

【化1】



(但し、nは1～4の整数、mは0～3の整数を示す。)

【効果】 本発明のレジスト組成物は、ノボラック樹脂と感光剤とが均一に混ざり合った状態で組成に均一であり、均一なレジスト膜を形成し得ると共に、高感度・高解像度で、耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとし

て好適に使用し得る。

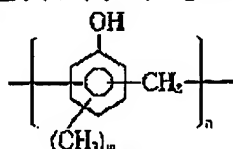
(2)

特開平6-242602

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される1又は2以上の繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1000～10000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素一原子当り0.03～0.27モルの*



(但し、nは1～4の整数、mは0～3の整数を示す。)

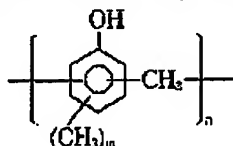
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ可溶性樹脂と感光剤との両方の性能を兼備したノボラック樹脂を主成分とし、均一性に優れ、高感度・高解像度で、耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとして好適に用いられるレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ノボラック系レジスト組成物は、ノボラック樹脂と感光剤の二成分を主成分として調製されてきた。しかしながら、より高解像度で耐熱性、残膜性に優れた各種露光機の光源の波長に合ったレジストとするためには、ノボラック樹脂及び感光剤の両方の面から数々の工夫がなされてきている。ノボラック樹脂の面から一例を挙げれば、合成するノボラック樹脂の平均分子量を小さくするとレジストとしての解像度は向上する反面、耐熱性、残膜性に劣ったものとなる(BREAK THROUGH, 1992年2月号, 18頁)。そのため、合成したノボラック樹脂を再沈殿法等の処理によって、低分子重ノボラックを除去する等の手法が提案されている。また、感光剤の面から一例を挙げれば、露光機の光源が縦横から縦横に変化していく場合には、従来用いられてきたベンゾフェノン系感光剤ではレジスト中を光が透過し※



(但し、nは1～4の整数、mは0～3の整数を示す。)

【0006】本発明によれば、ポリスチレン換算重量平均分子量 M_w が1000～10000という比較的低分子量のノボラック樹脂を用いるにも拘らず、低分子カット等の追加工程を入れなくても、耐熱性に優れたレジスト皮膜が調製できる。これは、ノボラック樹脂を直接

2

*割合で1、2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換したノボラック樹脂をアルカリ可溶性樹脂及び感光剤として使用したことを特徴とするレジスト組成物。

【化1】

... (1)

※づらくなるため、縦横での吸収のより少ない非ベンゾフェノン系の感光剤を用いる等の提案がなされてきた(日経マイクロデバイス, 1992年4月号, 45頁)。

【0003】しかし、これらの手法を組み合わせ、より高解像度のレジストを実現するためには、レジスト製造工程において多くの追加工程が必要となり、コストアップの原因につながる等の不利があった。

【0004】

20 【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、かかる従来の問題を解決し、より有利に高感度・高解像度で、耐熱性、残膜性に優れたレジスト組成物を得ることについて鋭意検討を行った結果、下記式(1)で示される1又は2以上の繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、 M_w という)が1000～10000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素一原子当り0.03～0.27モルの割合で1、2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換したノボラック樹脂を使用することにより、この1、2-ナフトキノンジアジドスルホン基を導入したノボラック樹脂が、アルカリ可溶性樹脂及び感光剤として作用し、一成分系レジスト組成物とすることが可能であると共に、該ノボラック樹脂を主成分としたレジスト組成物が、均一性に優れ、高感度・高解像度で、耐熱性、残膜性に優れたレジスト皮膜を与えることを知見した。

【0005】

【化2】

... (1)

1、2-ナフトキノンジアジドスルホン酸部分エステル化する際に、合成したノボラック樹脂の低分子成分のみが優先的にエステル化され、これが感光剤となるため、成膜成分であるノボラック樹脂を低分子カットしたものと同等以上の効果を有していると考えられる。

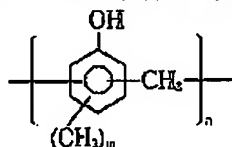
【0007】更に、本発明によるレジスト組成物では、ノボラック樹脂と感光剤が一体となっているため、露光

(3)

特開平6-242602

するまでは平均分子量が小さい。従って、高解像度が保たれるにも拘らず、現像時のアゾカップリング反応等により、現像後は架橋反応を起して高分子量化することができる。その結果、形成されたパターンは非常に高い耐熱性を有している。このように本発明では高解像度と耐熱性を同時に実現できる。

【0008】また、感光剤の母核は、ノボラック樹脂そのものであり、各紫外線の波長が変化しても、感光剤を変えなくても良い。このため、高解像度かつ高耐熱性のレジスト組成物を簡便な工程で低コストに製造できるだけでなく、各種露光機の光源の波長に関係なく、ユニバーサルなレジスト組成物を提供できる。更に一成分系レジスト組成物とし得るため、レジスト組成物調製時のノ*



(但し、 n は1～4の整数、 m は0～3の整数を示す。)

【0011】上記式(1)のノボラック樹脂は、常法に従い、フェノール類とアルデヒド類とを重縮合することによって得ることができる。

【0012】ここで用いるフェノール類は、 m -クレゾール、 p -クレゾール及びその混合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、フェノール、各種異性体キシレノール、各種異性体トリメチルフェノール及びこれらの混合物などを用いることもできる。

【0013】また、これらフェノール類と重縮合させるアルデヒド類としてはホルムアルデヒドが好適であるが、これに限定されることなく、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド等炭素数4以下のアルデヒド及びそれらの混合物を用いることもできる。これらアルデヒドの使用量は、生成するノボラック樹脂の M_n を1000～10000とするために、フェノール類1モルに対し0.3～1.5モルが好ましい。

【0014】本重縮合において用いる触媒は、酸性触媒で、シュウ酸、酢酸、辛酸が好ましいが、塩酸、硝酸、硫酸なども用いることができる。反応溶媒はメタノール、ジオキサン等の親水性溶媒を用い、50～150℃の温度で重縮合させることが好適である。重縮合終了後は、未反応原料や触媒を除去するため、130～250℃で減圧ストリップするか、水洗後、ECA（エチルセロソルブアセート）等の溶媒に抽出した後、130～250℃で減圧ストリップし、原料となるノボラック樹脂を得ることが能率される。

【0015】このようにして得られるノボラック樹脂は、 M_n が1000～10000であることが必要である。 M_n が10000を超えるノボラック樹脂を用いる

*ノボラック樹脂と感光剤の配合比の振れによる性能差もなく、品質の安定化を計ることができる。

【0009】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明のレジスト組成物は、下記式(1)で示される1又は2以上の繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1000～10000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素一原子当たり0.03～0.27モルの割合で1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換したノボラック樹脂をアルカリ可溶性樹脂及び感光剤として使用したものである。

【0010】

【化3】

... (1)

と、解像度及び感度が低下し、 M_n が1000より小さいものでは、耐熱性が劣る傾向にある。

【0016】本発明は、かかるノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換したものをアルカリ可溶性樹脂及び感光剤として使用するものである。

【0017】この場合、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基の導入に用いる1, 2-キノンジアジド化合物としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。この時にノボラック樹脂の水酸基の水素原子1個当たり、0.03～0.27モル%の割合で1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基を置換する。0.27モル%を超えて置換したものでは、ECA等の溶媒に溶けにくく、レジスト組成物としての調合ができない。また、0.03モル%より少なく置換したものでは、残膜性が劣り、レジスト組成物としては、パターンが切れなくなり、使用し得ない。なお、上記1, 2-キノンジアジド化合物による部分エステル化方法としては、部分エステル化の手法を採用し得る。

【0018】本発明においては、このように1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基を導入したノボラック樹脂を成膜材料レジスト兼感光剤として用いるが、本発明の組成物においては、更に染料、顔料、界面活性剤等の各種配合剤を添加することができる。また、他の感光剤を必要により配合し得る。

【0019】界面活性剤としては、フロラードFC-430、FC-431（商品名、住友スリーエム社製）等が挙げられるが、この界面活性剤の配合量は、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン基を導入したノボラッ

(4)

特開平6-242602

5

ク樹脂100重量部に対して2重量部以下が好ましい。
 【0020】また、本発明の組成物は、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基を導入したノボラック樹脂を15〜60重量%となるように溶剤に溶解させ、必要に応じて、上記各種配合剤を添加させて調製することができる。この際に用いられる溶剤は、ECA（エチルセロソルブアセテート）が最も一般的で好ましいが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチルラクテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ジヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等の溶剤も用いることができる。

【0021】なお、本発明のレジスト組成物は、常法に準じて行うことができ、上記成分を例えばスピン塗布法で所望の膜厚を得るに好適な濃度に溶解させ、孔径0.2〜0.5μm程度のフィルターで濾過する方法で調製できる。また、この組成物を例えばオートコーターを用いてヘキサメチルジシラン蒸気処理したシリコンウェハーにスピンコートし、プリベークし、このフォトレジストを塗布したウェハーをマスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などで所定の時間現像し、水洗乾燥する方法を採用し得る。

【0022】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本

6

発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0023】〔合成例1〜12〕ノボラック樹脂の合成
 攪拌機、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコにp-クレゾール64.9g（0.60モル）、m-クレゾール43.3g（0.40モル）、37%重量ホルムアルデヒド水溶液48.7g（0.60モル）及び重塩化触媒、シュウ酸2水和物0.30g（2.40×10⁻³モル）を仕込み、フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重塩合を行った。反応終了後500mlのMIBK（メチルイソブチルケトン）を加え、30分間攪拌した後、水層を分離し、MIBK層に抽出された生成物を300mlの純水で5回水洗、分液し、次いでエバポレータにて、4mmHgで150℃の減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂A（87g）を得た。

【0024】また、上記と同様にしてノボラック樹脂B〜Jを得た。更に、比較のためノボラック樹脂K、Lを合成した。

【0025】上記ノボラック樹脂A〜Lを合成した際のm-クレゾール/p-クレゾール比、ホルマリン/クレゾール比、及びM_nを表1に示す。

【0026】なお、M_nの測定は、東ソー社製GPCカラム（G-2000H、2本、G-3000H、1本、G-4000H、1本）を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒THF、カラム温度40℃の条件で行った。

【0027】

【表1】

(5)

特開平6-242602

7
原料ノボラック樹脂

8

合成例	原料ノボラック	m-クレゾール/ p-クレゾール比	F/C比 (ホルマリン/ クレゾール比)	M _n
1	A	40/60	0.50	1200
2	B	40/60	0.55	2500
3	C	50/50	0.58	3000
4	D	50/50	0.62	4500
5	E	60/40	0.65	4000
6	F	60/40	0.68	5000
7	G	70/30	0.72	5500
8	H	70/30	0.73	7500
9	I	80/20	0.78	8500
10	J	80/20	0.82	9500
11	K	50/50	0.75	15000
12	L	50/60	0.48	800

【0028】〔合成例13～26〕1, 2-ナフトキノ
ンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂の合成
遮光下で、攪拌機、滴下ロート、温度計を装着した3つ
口フラスコにノボラック樹脂A（OH当量125）12
5g（1モル）、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-
スルホン酸クロライド67g（0.25モル）、1, 4-
ジオキサン300g、メタノール100gを仕込み、
1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調
製したウォーターバス中に浸し、トリエチルアミン2
6.5g（0.263モル）を内温が30℃を越えない
ように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1規定塩
酸水1500cc中に注ぎ込んで、上澄み液をデカンテ

ーションで取り除き、析出物を800gの酢酸エチルに
抽出し、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを
行い、表2に示す1, 2-ナフトキノンジアジドスルホ
ニル基導入ノボラック樹脂A' 191gを得た。

【0029】また、上記と同様にして表2に示す1, 2-
ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹
脂B'～J'を得た。更に、比較のため表2に示す1,
2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック
樹脂K'～N'を合成した。

【0030】

【表2】

(6)

特開平6-242602

9

10

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂

合成例	生成物	原料ノボラック	1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基エステル	1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入モル% (フェノールOHに対して)
13	A'	A	⑤	0.25
14	B'	B	⑤	0.22
15	C'	C	⑤	0.18
16	D'	D	⑤	0.18
17	E'	E	⑤	0.15
18	F'	F	⑤	0.15
19	G'	G	④	0.11
20	H'	H	④	0.11
21	I'	I	④	0.05
22	J'	J	④	0.05
23	K'	K	⑤	0.20
24	L'	L	⑤	0.20
25	M'	C	⑤	0.02
26	N'	D	⑤	0.30

【注】 ⑤: 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基

④: 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基

【0031】〔実施例1~10、比較例1~4〕生成物A' 25gをECA75gに溶解させた後、0.2μmの孔径のメンブレンフィルターで濾過し、本発明の組成物の溶液A'を調製した。

【0032】次に、これを6インチベアシリコンウェハー上にスピンナーを用いて塗布し、ホットプレート上で90℃にて90秒間ソフトベークし、厚さ0.8μmのレジスト膜を形成し、i線で露光し、現像、リンスした後、該レジスト膜の最適露光量E₀を評価した。なお、レジスト評価は、ニコン社製NSR-1755:7A (NA=0.50の露光ステッパー)で露光し、パターンを日立製SEMで評価を行った。

【0033】この場合、5μmL/Sで、最適露点位置においてライン&スペースのボトム位置での1:1の寸法比となるところをE₀として定めた。

【0034】また、レジスト膜の耐熱性を評価した。この場合、耐熱性データは、更にホットプレート上で130℃にて5分間加熱し、5μmL/Sのパターン形状が加熱後も保持されているかどうかで判断した。

【0035】また、実施例1と同様にして組成物溶液

B'~J'を調製し、E₀及び耐熱性を評価した。

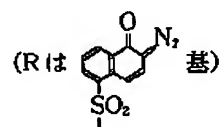
【0036】更に比較のため、実施例1と同様にして組成物溶液K'~N'を調製し、E₀及び耐熱性を評価した。

【0037】〔比較例5〕上記ノボラック樹脂A20gと下記式の感光剤6gとを70gのECAに溶解させ、二成分系レジスト溶液を調製し、実施例1と同様にしてレジストとしてのE₀及び耐熱性を評価した。

【0038】

【化4】

感光剤: RO--OR



以上の結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

(7)

特開平6-242602

11

12

		組成物 溶 液	固形分	固形分 (重量%)	溶 媒	膜 厚 4000rpm* (μ m)	最適露光量 E _p (mJ/cm ²)	耐熱性
実 施 例	1	A''	A'	25	ECA	0.8	80	○
	2	B''	B'	25	〃	0.8	115	○
	3	C''	C'	28	〃	1	125	○
	4	D''	D'	28	〃	1	185	○
	5	E''	E'	35	〃	3	300	○
	6	F''	F'	35	〃	3	415	○
	7	G''	G'	47	〃	10	800	○
	8	H''	H'	47	〃	10	1200	○
	9	I''	I'	52	〃	15	1500	○
	10	J''	J'	52	〃	15	2000	○
比 較 例	1	K''	K'	28	〃	1	3000	—
	2	L''	L'	28	〃	1	28	×
	3	M''	M'	28	〃	1	50	×
	4	N''	N'	28	〃	溶 媒 に 溶 け ず	溶 媒 に 溶 け ず	—
	5	—	A	27	〃	1	150	×

*スピニングの速度

【0040】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、ノボラック樹脂と感光剤とが均一に混ざり合った状態で組成に均一*

*であり、均一なレジスト膜を形成し得ると共に、高感度・高解像度で、耐熱性、残膜性に優れたポジ型レジストとして好適に使用し得る。

フロントページの続き

(72)発明者 神原 裕
群馬県碓氷郡松井田町大字入見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 畠山 潤
群馬県碓氷郡松井田町大字入見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 大岡 鉄也
群馬県碓氷郡松井田町大字入見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 西川 和宏
群馬県碓氷郡松井田町大字入見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内